

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 43 11 608 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**B 01 J 23/50**  
B 01 J 23/66  
C 07 D 301/10  
// B 01 J 23/04, 23/68,  
21/04

②① Aktenzeichen: P 43 11 608.6  
②② Anmeldetag: 8. 4. 93  
④③ Offenlegungstag: 15. 12. 94

DE 43 11 608 A 1

⑦① Anmelder:  
Hüls AG, 45772 Marl, DE

⑦② Erfinder:  
Klopries, Burkhard, Dr., 4250 Bottrop, DE; Metz,  
Harald, Dr., 4370 Marl, DE; Dibowski, Wilma, 4370  
Marl, DE; Kyewski, Dietmar, 4358 Haltern, DE;  
Pospiech, Jürgen, 4370 Marl, DE

⑤④ Silberkatalysator zur Oxidation von Ethylen zu Ethylenoxid und Verfahren zur Herstellung von Ethylenoxid

⑤⑦ Der Gegenstand der Erfindung betrifft einen Silberkatalysator zur partiellen Oxidation von Ethylen mit molekularem Sauerstoff in der Gasphase zu Ethylenoxid und ein Verfahren zur Herstellung von Ethylenoxid mit diesem Katalysator. Der Katalysator übertrifft die vergleichbaren Katalysatoren des Standes der Technik durch eine erhöhte Selektivität (bei hoher Aktivität) und/oder ein günstigeres Alterungsverhalten. Das Verfahren zur Herstellung von Ethylenoxid zeichnet sich durch eine verbesserte Wirtschaftlichkeit aus.

DE 43 11 608 A 1

## Beschreibung

Silberkatalysatoren entsprechend dem Oberbegriff von Patentanspruch 1 sind seit langem bekannt (siehe beispielsweise EP-OS 0 172 565 und EP-OS 0 428 845). Die Silberkatalysatoren des Standes der Technik zeichnen sich bereits durch eine hohe Selektivität (bei hoher Aktivität) und ein günstiges Alterungsverhalten aus, welche die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zur Herstellung von Ethylenoxid bestimmen. In Anbetracht des verschärften Wettbewerbs zwischen den Ethylenoxidherstellern besteht ein Bedarf nach einem verbesserten Silberkatalysator mit erhöhter Selektivität (bei hoher Aktivität) und/oder günstigerem Alterungsverhalten und damit verbesserter Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens zur Herstellung von Ethylenoxid.

Die Aufgabe der Erfindung besteht somit darin, einen Silberkatalysator bereitzustellen, der die Silberkatalysatoren des Standes der Technik hinsichtlich Selektivität (bei hoher Aktivität) und/oder Alterungsverhalten und damit hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zur Herstellung von Ethylenoxid übertrifft.

Die Aufgabe wurde überraschenderweise wie in den Patentansprüchen angegeben gelöst.

Der Gegenstand der Erfindung besteht somit in einem Silberkatalysator mit einem Silbergehalt von 10 bis 25, vorzugsweise 15 bis 22 Massen-%, bezogen auf den fertigen Katalysator, zur partiellen Oxidation von Ethylen mit molekularem Sauerstoff in der Gasphase zu Ethylenoxid, wobei das Silber in Partikeln vorliegt, die sich auf einem porösen, nicht aziden, hitzebeständigen, keramischen Träger befinden und einen durch Rasterelektronenmikroskopie (REM) bestimmten, zahlenmittleren Durchmesser von 0,05 bis  $< 0,4$ , vorzugsweise 0,05 bis  $< 0,3$   $\mu\text{m}$  aufweisen. Bei der Bestimmung geht man so vor, daß man zunächst den fertigen Silberkatalysator, der in der Regel ringförmig vorliegt, durchbricht. Dann wird der gesamte Querschnitt geprüft. Der Gegenstand der Erfindung besteht außerdem in einem Verfahren zur partiellen Oxidation von Ethylen mit molekularem Sauerstoff in der Gasphase zu Ethylenoxid mit dem Silberkatalysator. Der Silberkatalysator ist durch die folgenden zusätzlichen Merkmale charakterisiert.

Der Träger ist makroporös. Unter Makroporen werden nach IUPAC Poren mit einem Durchmesser von  $> 50$  nm verstanden. Poren mit einem Durchmesser zwischen 2 nm und 50 nm werden als Mesoporen bezeichnet. Die Makroporosität des Trägers wird durch ein durch Hg- porosimetrie bei bis 2000 bar ansteigendem Druck bestimmtes Porenvolumen von  $> 0,35$ , vorzugsweise  $> 0,40$   $\text{cm}^3/\text{g}$  des unbehandelten Trägers, also durch die untere Grenze des Porenvolumens, charakterisiert. Dabei werden die Porenvolumina der Makroporen und zum Teil auch der Mesoporen erfaßt (E. Robens, "The measurement of specific surface area and pore size distribution of powders", in Powder Metallurgy International, Vol. 18/1 (1986), Seiten 12 bis 16). Die Makroporosität des Trägers wird hinsichtlich der oberen Grenze des Porenvolumens durch die Bedingung charakterisiert, daß die Seitenbruchfestigkeit des fertigen Katalysators 20 N nicht unterschreitet (E. R. Beaver, Mechanical Testing of Extruded, Tableted and Ring-formed Catalysts, American Institute of Chemical Engineers, Symposium Series, Vol. 143/70 (1974), Seiten 1 bis 4). Überraschenderweise ist die Seitenbruchfestigkeit des fertigen Katalysators deutlich erhöht gegenüber derjenigen des Trägers.

Der mittlere Durchmesser der Silberpartikel soll der zusätzlichen Bedingung genügen, daß er kleiner ist als 0,4, vorzugsweise kleiner ist als 0,3 des zahlenmittleren Porendurchmessers des unbehandelten Trägers. Der mittlere Porendurchmesser wird aus der durch Hg- porosimetrie bei bis 2000 bar ansteigendem Druck bestimmten Porenradienverteilung abgeleitet. Dabei werden die Makroporen und zum Teil auch die Mesoporen erfaßt. Der unbehandelte Träger weist einen mittleren Porendurchmesser von  $\geq 1$   $\mu\text{m}$  auf.

Die Silberpartikel in der äußeren Oberfläche des fertigen Katalysators sollen im wesentlichen keine Silberbrücken bilden, so daß der fertige Katalysator sich wie ein Isolator mit hohem elektrischen Widerstand verhält. Zur Prüfung ist ein hochohmiges Widerstandsmeßgerät (Meßbereich 0 bis 200  $\text{M}\Omega$ ) mit zwei Punktelektroden im Abstand von 1 mm geeignet. Man tastet die Oberfläche der Katalysatorpartikel mit den Elektroden ab. Der Silberkatalysator besteht die Prüfung nicht, wenn das Widerstandsmeßgerät einen Wert im angegebenen Meßbereich anzeigt. Der Silberkatalysator der EP-OS 0 428 845 beispielsweise besteht die Prüfung nicht. Ein geeigneter Silberkatalysator hat demnach bei der beschriebenen Meßanordnung einen elektrischen Widerstand, der 200  $\text{M}\Omega$  überschreitet.

Die Silberpartikel haben in der Regel eine kugelhähnliche Gestalt. Sie sind in REM-Aufnahmen bei 50 000facher Vergrößerung deutlich zu erkennen. Unvorteilhaft ist eine nahezu punktförmige Auflage der Silberpartikel auf der Oberfläche des Trägers, die ihrerseits strukturiert ist. Legt man eine Tangente an die Abbildung des Silberpartikels in Richtung auf die Grenze des Silberpartikel und Oberfläche des Trägers, so kann man einen Winkel zwischen Tangente und Oberfläche des Trägers messen. Dieser Winkel ist als Randwinkel definiert. Im Falle einer nahezu punktförmigen Auflage ist er  $< 30^\circ$ . Ein kleiner Randwinkel wirkt sich ungünstig auf das Alterungsverhalten des Silberkatalysators aus. Vorzugsweise beträgt der Randwinkel im Mittel  $> 30^\circ$ , insbesondere  $> 50^\circ$ . Bei der Prüfung geht man so vor, daß man zunächst den fertigen Silberkatalysator durchbricht. Dann wird der gesamte Querschnitt geprüft. Überraschenderweise läßt sich ein großer Randwinkel durch Dotierung des metallischen Silbers mit einer kationischen Komponente aus der Gruppe der Verbindungen von Li, Na, K, Cs, Mg, Ca, Ba, Ti, V, Cr und Re einstellen. Bevorzugt ist ein Silberkatalysator, in dem der Randwinkel durch Dotierung des Silbers mit einer Cäsiumverbindung eingestellt ist.

Ein bevorzugter Träger weist eine durch Hg- porosimetrie bei bis 2000 bar ansteigendem Druck bestimmte Oberfläche der Makroporen von  $> 0,8$   $\text{m}^2/\text{g}$  des unbehandelten Trägers auf.

Im Hinblick auf eine hohe Selektivität des Silberkatalysators weist der Katalysatorträger möglichst wenig Mikroporen und Mesoporen auf. Unter Mikroporen werden nach IUPAC Poren mit einem Durchmesser zwischen 0,6 nm und 2 nm verstanden. Das Porenvolumen des Katalysatorträgers im Mikro- und Mesoporenbereich wird aus der Physisorptionsisotherme von Stickstoff bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs bestimmt. Die Messung wird in Anlehnung an die DIN 66 131 (BET-Methode) durchgeführt. Die Auswertung erfolgt gemäß dem Verfahren von Barret, Joyner und Halenda aus der Desorptionsisotherme (J. Am. Chem. Soc. 73

(1951), Seite 373). Im Hinblick auf eine hohe Selektivität des Silberkatalysators soll das BET-bestimmte Porenvolumen des Trägers möglichst gering sein. Ein bevorzugter Träger weist ein BET-bestimmtes Porenvolumen von  $< 0,03$ , insbesondere  $< 0,02 \text{ cm}^3/\text{g}$  des unbehandelten Trägers auf.

Ein bevorzugter Träger besteht zu  $> 80$ , besonders bevorzugt zu  $> 90$  Massen-% aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , insbesondere  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Die Silberpartikel sollen gleichmäßig auf der für Gase frei zugänglichen Oberfläche des Trägers verteilt sein. Die Gleichmäßigkeit der Verteilung der Silberpartikel auf der für Gase frei zugänglichen Oberfläche des Trägers ist durch den mit der ESCA-Methode bestimmten, mittleren Belegungsgrad der für Gase frei zugänglichen Oberfläche des Trägers mit Silber charakterisiert. Der Belegungsgrad ist durch den Quotienten

$\text{Ag (Atom-\%)} /$

$\text{Ag (Atom-\%)} + \text{Al (Atom-\%)}$

definiert. Bei der Prüfung geht man so vor, daß man zunächst den fertigen Silberkatalysator durchbricht. Man bestrahlt die Bruchflächen mehrerer Katalysatorteilchen mit Röntgenstrahlen und zwar Kreisflächen mit dem Durchmesser  $0,33 \text{ mm}$  a) in der Mitte der Bruchfläche ("im Innenbereich") und b) im Abstand von  $0,3 \text{ mm}$  von den äußeren Rändern der Bruchflächen ("im Randbereich"). Die aus der Oberfläche herausgeschlagenen Elektronen weisen je nach Art der Elemente unterschiedliche Energien auf. Die Intensität der ausgelösten Elektronenstrahlung ist ein Maß für den Mengenanteil des Elements in der Oberfläche (S. Svanberg, Atomic and Molecular Spectroscopy, Basic Aspects und Practical Applications, Springer Verlag, 1991). Der Belegungsgrad soll sowohl bei der Meßbedingung a) als auch bei der Meßbedingung b) jeweils im Mittel  $> 0,3$ , insbesondere  $> 0,4$  betragen.

Der Silberkatalysator wird nach grundsätzlich bekannten Methoden hergestellt, d. h. im allgemeinen durch die folgenden Verfahrensschritte: Tränken (Imprägnieren) des Trägers bei vermindertem Druck mit einer wäßrigen (kolloidalen) Lösung eines Silbersalzes, deren Oberflächenspannung vorteilhafterweise durch ein geeignetes Tensid auf  $< 50 \text{ mN/m}$  eingestellt ist, Trocknung und Pyrolyse. Durch die letzteren Verfahrensschritte wird das metallische Silber auf dem Träger abgeschieden. Geeignet ist beispielsweise eine Silberlactat- oder Silberoxalat-Aminkomplexlösung, deren Oberflächenspannung mit einem Laurylaminethoxylat (10 Mol Ethylenoxid/Mol Laurylamin) eingestellt ist. Geeignete, komplexierende Amine sind beispielsweise Monoethanolamin und Ethylendiamin. Nach der Trocknung können sich eine zweite Tränkung und eine zweite Trocknung anschließen. Die Trocknung erfolgt im allgemeinen bei  $105$  bis  $150^\circ\text{C}$ . Die Pyrolyse erfolgt durch Erhitzen mit einer Aufheizrate von  $\geq 1^\circ\text{C/s}$  auf  $\geq 180^\circ\text{C}$ . Sie wird durch die sogenannte Endformierung bei  $\leq 240^\circ\text{C}$  beendet.

Gemäß der Lehre der Erfindung ist es möglich, Silberkatalysatoren mit einer großen Silberoberfläche herzustellen. Sie haben dementsprechend eine hohe Aktivität. Diese erlaubt in einem Verfahren zur Herstellung von Ethylenoxid mit dem Silberkatalysator die Einstellung einer vergleichsweise niedrigen Reaktionstemperatur und dementsprechend die Einstellung eines vergleichsweise hohen Sauerstoffgehaltes im rückgeführten Kreisgas. Die niedrige Reaktionstemperatur, die im allgemeinen  $235$ , vorzugsweise  $225^\circ\text{C}$  nicht überschreitet, wirkt sich günstig auf das Alterungsverhalten aus.

Die Erfindung wird durch das folgende Beispiel erläutert. Darin bedeutet Prozent (%) Massen-%.

#### Beispiel 1 (Herstellung des Silberkatalysators)

Eingesetzt wurde ein ringförmiger Katalysatorträger, der wie folgt charakterisiert ist:

äußerer Teilchendurchmesser/innerer T./Höh [mm]	6,5/3/6
Schüttgewicht [g/l]	747
Wasseraufnahmevermögen, bezogen auf den trocknen Träger [%] ca.	50
Seitenbruchfestigkeit [N]	33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt [%]*	> 97
Volumen der Makroporen [cm <sup>3</sup> /g]**	0,47
Oberfläche der Makroporen [m <sup>2</sup> /g]**	1,03
zahlenmittlerer Durchmesser der Makroporen [µm]**	4,1
Volumen der Mikroporen und Mesoporen [cm <sup>3</sup> /g]***	< 0,01

\* vorliegend als α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

\*\* bestimmt durch Hg-Porosimetrie mit dem Porosimeter 2 000 der Fa. Carlo Erba

\*\*\* bestimmt durch die BET-Methode

Zu einer Lösung von 1778 g Silbernitrat in 1,7 l vollentsalztem Wasser wurden 1,6 l einer 25%igen, wäßrigen Natronlauge gegeben. Das ausgefällte Silberhydroxid wurde filtriert, mit vollentsalztem Wasser nitratfrei gewaschen und mit vollentsalztem Wasser zu einem Brei gerührt. Unter Kühlung wurden 692 g kristalline Oxalsäure eingetragen. Das erhaltene Silberoxalat wurde mit 566 g Ethylendiamin, 296 g Monoethanolamin und 4,0 g Laurylaminethoxylat (10 Mol Ethylenoxid/Mol Laurylamin) versetzt. In die so erhaltene, konzentrierte Silberoxalataminkomplexlösung wurden 2436 g des oben beschriebenen, trockenen Trägers eingetragen. Das Gemisch wurde durch Rotation in einem geeigneten Gefäß bewegt und auf ca. 40°C erhitzt. Zur Entgasung des getränkten Trägers wurde der Druck bis zum leichten Sieden vermindert. Anschließend wurde die überstehende Flüssigkeit dekantiert und der behandelte Träger bei 105 bis 120°C im Stickstoffstrom getrocknet. Der trockene Träger wurde mit einem Gemisch aus der dekantierten Flüssigkeit und einer wäßrigen Lösung von 2,84 g C<sub>5</sub>NO<sub>3</sub> versetzt. Wieder wurde der getränkte Träger wie oben bei ca. 40°C unter vermindertem Druck entgast. Sodann wurde der behandelte Träger bei 105 bis 150°C im Stickstoffstrom getrocknet. Zur Pyrolyse wurde der behandelte Träger mit einer Geschwindigkeit von ≥ 1°C/s bis auf 210°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 1 Std. erhitzt. Dabei wurde er mit einem Stickstoff/Wasserstoff-Strom mit einem Anteil von 4 Vol.-% Wasserstoff gespült.

Der so erhaltene, fertige Silberkatalysator ist wie folgt charakterisiert:

Seitenbruchfestigkeit-[N]	42
elektrischer Widerstand [MΩ]	> 200
Silbergehalt [%]	20
mittlerer Belegungsgrad im Randbereich	0,47
im Innenbereich	0,46
Randwinkel [°]	50 bis 60
zahlenmittlerer Durchmesser der Silberpartikel [µm]	0,15
mittlerer Durchmesser der Silberpartikel [µm]	0,15
mittlerer Durchmesser der Makroporen des Trägers [µm]	4,1
	$\frac{0,15}{4,1} = 0,037$

## Patentansprüche

1. Silberkatalysator mit einem Silbergehalt von 10 bis 25 Massen-%, bezogen auf den fertigen Katalysator, zur partiellen Oxidation von Ethylen mit molekularem Sauerstoff in der Gasphase zu Ethylenoxid, wobei das Silber in Partikeln vorliegt, die sich auf einem porösen, nicht aziden, hitzebeständigen, keramischen Träger befinden und einen durch Rasterelektronenmikroskopie bestimmten, zahlenmittleren Durchmesser von 0,05 bis  $< 0,4 \mu\text{m}$  aufweisen, gekennzeichnet durch die folgenden zusätzlichen Merkmale:

- der Träger ist makroporös, wobei die Makroporosität durch ein durch Hg-Porosimetrie bei bis 2000 bar ansteigendem Druck bestimmtes Porenvolumen von  $> 0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$  des unbehandelten Trägers und hinsichtlich der oberen Grenze des Porenvolumens durch die Bedingung charakterisiert ist, daß die Seitenbruchfestigkeit des fertigen Katalysators 20 N nicht unterschreitet;
- der mittlere Durchmesser der Silberpartikel genügt der zusätzlichen Bedingung, daß er kleiner ist als 0,4 des zahlenmittleren Porendurchmessers des unbehandelten Trägers, der aus der durch Hg-Porosimetrie bei bis 2000 bar ansteigendem Druck bestimmten Porenradialverteilung abgeleitet ist und  $> 1 \mu\text{m}$  beträgt;
- die Silberpartikel bilden in der äußeren Oberfläche des fertigen Katalysators im wesentlichen keine Silberbrücken, so daß der fertige Katalysator sich wie ein Isolator mit hohem elektrischen Widerstand verhält.

2. Silberkatalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Randwinkel zwischen Silberpartikel und Träger im Mittel  $> 30^\circ$ , insbesondere  $> 50^\circ$  beträgt.

3. Silberkatalysator nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Randwinkel durch Dotierung des metallischen Silbers mit einer kationischen Komponente aus der Gruppe der Verbindungen von Li, Na, K, Cs, Mg, Ca, Ba, Ti, V, Cr und Re, insbesondere mit einer Cäsiumverbindung eingestellt ist.

4. Silberkatalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger eine durch Hg-Porosimetrie bei bis 2000 bar ansteigendem Druck bestimmte Oberfläche der Makroporen von  $> 0,8 \text{ m}^2/\text{g}$  des unbehandelten Trägers aufweist.

5. Silberkatalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger ein durch die BET-Methode bestimmtes Porenvolumen von  $< 0,03$ , insbesondere  $< 0,02 \text{ cm}^3/\text{g}$  des unbehandelten Trägers aufweist.

6. Silberkatalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger zu  $> 80$ , vorzugsweise  $> 90$  Massen-% aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , insbesondere  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  besteht.

7. Verfahren zur partiellen Oxidation von Ethylen mit molekularem Sauerstoff in der Gasphase zu Ethylenoxid mit einem Silberkatalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 6.

- Leerseite -

























## Erledigungs-

Erfinder suchen

Suchbegriffe	Suchergebnisse
Wahlrecht	70
Stimmrecht	69
Abstammung	68
Abstammungsrecht	67
Abstammungsnachweis	66
Abstammungsbuch	65
Abstammungstabelle	64
Abstammungsausschuss	63
Abstammungsausschreibung	62
Abstammungsausschreibungsschein	61
Abstammungsausschreibungsscheine	60
Abstammungsausschreibungsscheine	59
Abstammungsausschreibungsscheine	58
Abstammungsausschreibungsscheine	57
Abstammungsausschreibungsscheine	56
Abstammungsausschreibungsscheine	55
Abstammungsausschreibungsscheine	54
Abstammungsausschreibungsscheine	53
Abstammungsausschreibungsscheine	52
Abstammungsausschreibungsscheine	51
Abstammungsausschreibungsscheine	50
Abstammungsausschreibungsscheine	49
Abstammungsausschreibungsscheine	48
Abstammungsausschreibungsscheine	47
Abstammungsausschreibungsscheine	46
Abstammungsausschreibungsscheine	45
Abstammungsausschreibungsscheine	44
Abstammungsausschreibungsscheine	43
Abstammungsausschreibungsscheine	42
Abstammungsausschreibungsscheine	41
Abstammungsausschreibungsscheine	40
Abstammungsausschreibungsscheine	39
Abstammungsausschreibungsscheine	38
Abstammungsausschreibungsscheine	37
Abstammungsausschreibungsscheine	36
Abstammungsausschreibungsscheine	35
Abstammungsausschreibungsscheine	34
Abstammungsausschreibungsscheine	33
Abstammungsausschreibungsscheine	32
Abstammungsausschreibungsscheine	31
Abstammungsausschreibungsscheine	30
Abstammungsausschreibungsscheine	29
Abstammungsausschreibungsscheine	28
Abstammungsausschreibungsscheine	27
Abstammungsausschreibungsscheine	26
Abstammungsausschreibungsscheine	25
Abstammungsausschreibungsscheine	24
Abstammungsausschreibungsscheine	23
Abstammungsausschreibungsscheine	22
Abstammungsausschreibungsscheine	21
Abstammungsausschreibungsscheine	20
Abstammungsausschreibungsscheine	19
Abstammungsausschreibungsscheine	18
Abstammungsausschreibungsscheine	17
Abstammungsausschreibungsscheine	16
Abstammungsausschreibungsscheine	15
Abstammungsausschreibungsscheine	14
Abstammungsausschreibungsscheine	13
Abstammungsausschreibungsscheine	12
Abstammungsausschreibungsscheine	11
Abstammungsausschreibungsscheine	10
Abstammungsausschreibungsscheine	9
Abstammungsausschreibungsscheine	8
Abstammungsausschreibungsscheine	7
Abstammungsausschreibungsscheine	6
Abstammungsausschreibungsscheine	5
Abstammungsausschreibungsscheine	4
Abstammungsausschreibungsscheine	3
Abstammungsausschreibungsscheine	2
Abstammungsausschreibungsscheine	1

### Vorhandene Einträge:

**Erfinder**

**Eingangsdatum (EM) AE-Nummer**

20000178

200007832001102020010795

20000856

20010991

20030217

20030744

20030796

10

Figure 1

1990

... ..

Bearbeiten	Suchen	Neu	Abbrechen
------------	--------	-----	-----------

**New**

## Suchen

# weiten

8

# A Start



















止園

院



22

**G**



5

☒

100

9